

# Supergénny jarosit v metalydite na lokalite Betliar-Turecká (Slovenská republika)

Supergene jarosite in metalydite at the locality Betliar-Turecká (Slovak Republic)

Peter Ružička ✉

Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

## Key words:

Slovak Republic, Western Carpathians, jarosite, chemical composition, metalydite

✉ peter.ruzicka@uniba.sk

## Editor:

Zdeněk Losos

## Abstract

Jarosite was identified for the first time in the metalydite of the Bystrý potok Formation of the Gelnica Group in the Southern Gemeric Unit of the Western Carpathians (Slovakia) at the locality Betliar-Turecká. In metalydite, jarosite forms granular aggregates with small tabular to pseudocubic crystals, occurring as pseudomorphs after pyrite or as crystals within muscovite interlayers. Pyrite was not preserved in the studied metalydite as it was completely replaced by secondary jarosite. Pyrite is present as an accessory mineral in the accompanying graphitic-muscovite phyllites, locally in the metalydite. The sulphur necessary for jarosite formation comes from the breakdown of pyrite, while the source of potassium is muscovite. During the supergene process, low pH fluids attack muscovite, releasing K<sup>+</sup> needed for jarosite formation. Chemical composition investigated by EPMA and based on the Raman spectroscopy showed that, jarosite is typical with dominant Fe<sup>3+</sup> in the interval of 2.86–2.97 apfu and K<sup>+</sup> in the range of 0.76–0.94 apfu. It contains minor amounts of Na<sup>+</sup> up to 0.13 apfu, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> up to 0.11 apfu, As<sup>5+</sup> up to 0.08 apfu and Pb<sup>2+</sup> up to 0.01 apfu. The source of sodium in the jarosite is probably derived from muscovite, as no feldspars or clay minerals have been identified in the metalydite. The arsenic in the jarosite is probably sourced from arsenic-rich pyrite, while the source of lead may be attributed to galena, related to hydrothermal processes within nearby metamorphic manganese mineralization. The phosphorus in the jarosite likely originates from accessory apatite, which is found within the surrounding acidic metavolcanoclastics and phyllites that host the metalydite horizons.

## Úvod

Jarosit s ideálnym stechiometrickým vzorcom  $KFe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$  je členom alunitovej skupiny (Bayliss et al. 2010). Bol pomenovaný podľa typovej lokality Barranco del Jaroso v pohorí Sierra Almagrera v juhovýchodnom Španielsku (Breithaupt 1852). Jarosit vzniká v oxidačných podmienkach s nízkym pH a v širokej škále prírodných a antropogénnych prostredí (Dutrizac, Jambor 2000; Stoffregen et al. 2000; Cruells, Roca 2022). Vznik jarositu má význam nielen pre pozemskú mineralógiu a environmentalistiku, ale aj z hľadiska identifikácie existencie vody v geologickej histórii na planéte Mars (Klingelhöfer et al. 2004; Elwood Madden et al. 2004; Christensen et al. 2004; Papike et al. 2006, 2007).

Článok je zameraný na mineralogické štúdium chemického zloženia jarositu, ktorý bol prvýkrát identifikovaný v metalydite, v rámci nadväzujúceho základného výskumu metakarbonátov gelnickej skupiny južného gemerika (Myšľan, Ružička 2022).

## Doporučená citace článku:

Ružička, P. (2024). Supergénny jarosit v metalydite na lokalite Betliar-Turecká (Slovenská republika). – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, 31, 1–2, 31–40.

DOI: <https://doi.org/10.5817/GVMS2024-39190>

### Lokalizácia a geologická charakteristika

Skúmaná lokalita Betliar-Turecká (obr. 1) sa nachádza v rámci katastra obce Betliar, v okrese Rožňava, v Košickom kraji. Podľa geomorfologického členenia Slovenskej republiky (Kočický, Ivanič 2011) skúmané územie patrí do oblasti Slovenského rudohoria, celku Revúcka vrchovina a oddielu Turecká. Odkryv metalyditu sa nachádza v záreze lesnej cesty cca 1 km od obce v nadmorskej výške 357 m (obr. 2a). Súradnice lokality s miestom odberu vzorky (obr. 2b) sú  $48^{\circ}41'43.0''\text{N}$  a  $20^{\circ}29'44.9''\text{E}$ .

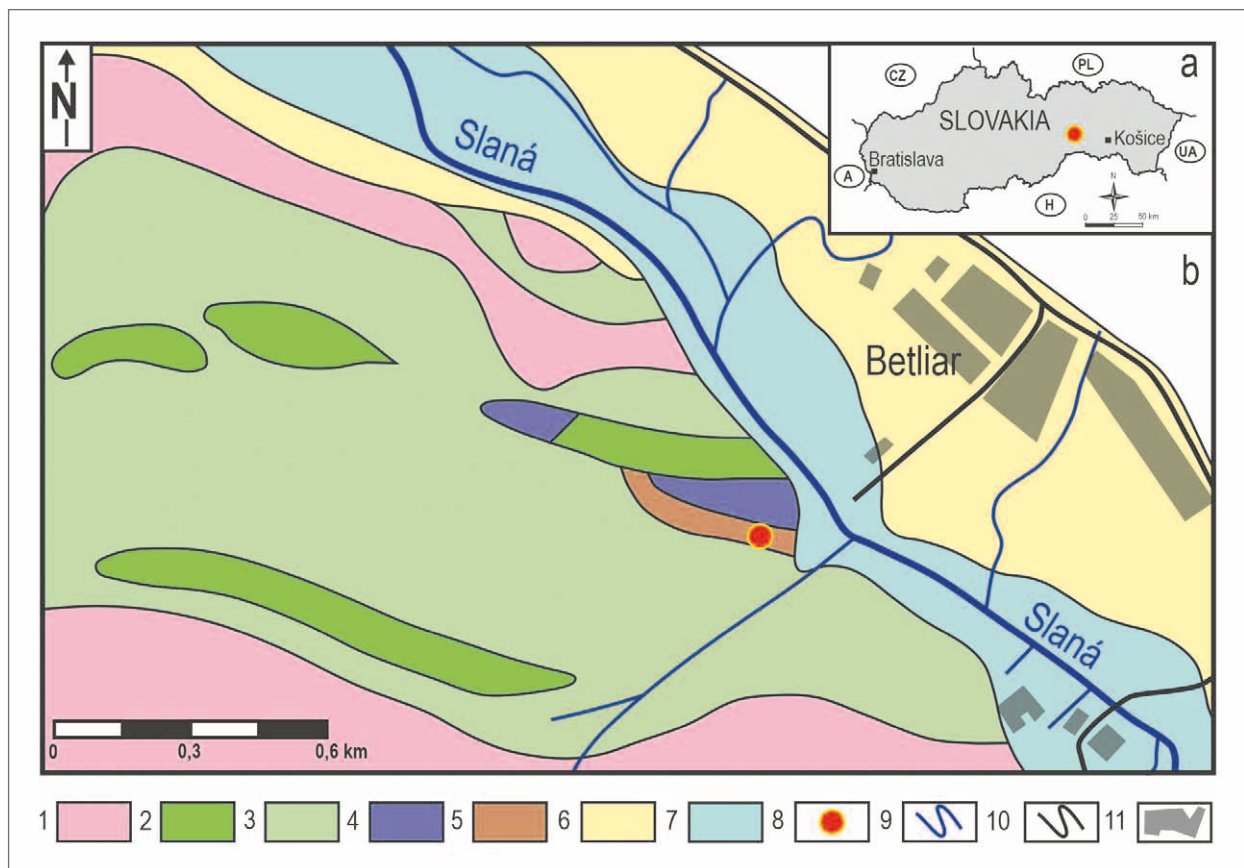
Lokalita Betliar-Turecká je súčasťou súvrstvia Bystrého potoka gelnickej skupiny južného gemerika Západných Karpát na základe litostratigrafickej koncepcie Bajaníka et al. (1983, 1984).

Gelnická skupina je metamorfovaná formácia s polygenetickým a polycyklickým vývojom, ktorá si zachovala flyšoidné znaky pôvodnej sedimentácie so synchronným acídovým a lokálne bázickým vulkanizmom. Cyklicky usporiadané sekvencie obsahujú metapieškovce a metapelitey asociované s metavulkanoklastikami. Biostratigraficky sa gelnická skupina smerom od podložia

k nadložíu rozdeľuje na vlachovské súvrstvie, súvrstvie Bystrého potoka a drnavské súvrstvie (Bajaník et al. 1983, 1984).

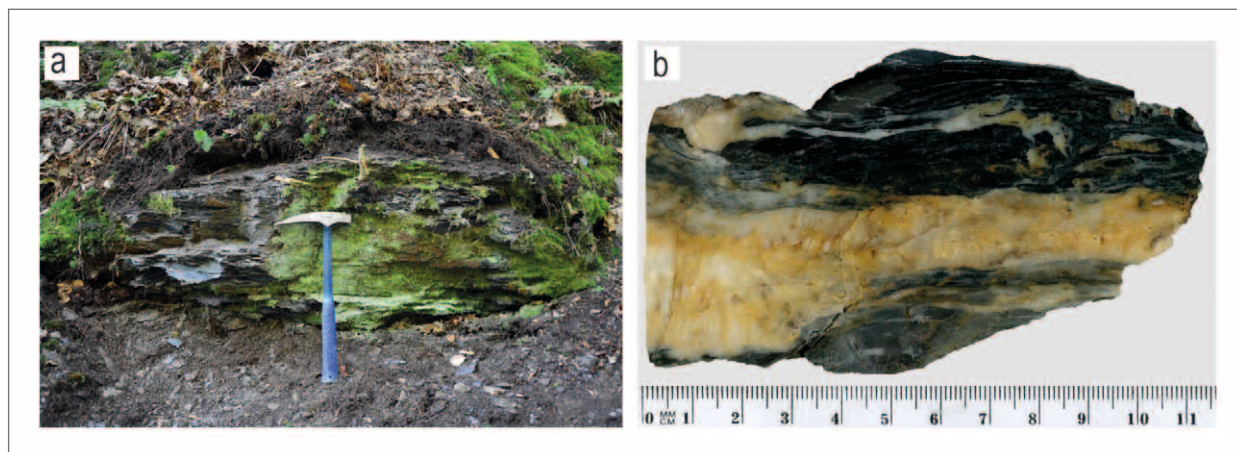
Gelnická skupina má biostratigraficky stanovený vek získaný zo skeletov mikrofosílií (akritarchy, palinomorfy, foraminifery, konodonty) prevažne z metalyditových horizontov v rozsahu vrchné kambrium – spodný devón (Snopková, Snopko 1979; Papšíková, Grecula 1983; Ivanička et al. 1989; Vozárová et al. 1998, 1999; Soták et al. 1999, 2000). U-Pb SHRIMP datovanie magmatických zirkónov z ryolitových metavulkanoklastík zo súvrstvia Bystrého potoka gelnickej skupiny dosiahlo hodnoty konkordantných vekov  $465,3 \pm 1,8$  Ma (Vozárová et al. 2010) a  $460,1 \pm 5,1$  Ma (Vozárová et al. 2016) čo potvrdilo, že vulkanická aktivita prebiehala v ordoviku.

Stavba gelnickej skupiny má podobu pruhov vplyvom variského a alpínskeho vrásnenia a metamorfozy. Základné znaky variského vývoja gelnickej skupiny zostali zachované aj po alpínskom tektonickom prepracovaní, ktoré pôsobili na variskú stavbu deštruktívne. Staropaleozoický vývoj gemerika je považovaný za riftogénny



Obr. 1: Lokalizácia skúmaného územia: a) pozícia v mape Slovenskej republiky; b) detail geologickej mapy modifikovanej podľa Bajaníka et al. (1984) s vyznačeným miestom odberu vzorky. Vysvetlivky: Južné gemerikum – Gelnická skupina (Ordovik–Devón). Súvrstvie Bystrého potoka: 1 – ryolitové metapyroklastiká, 2 – kremenné fylity, 3 – kremeno-muskovitické a grafiticko-muskovitické fylity, 4 – metakarbonáty, 5 – metalydity. Kvartér: 6 – deluviálno-proluviálne sedimenty, 7 – fluviálne sedimenty, 8 – odber vzorky, 9 – vodné toky, 10 – cesty, 11 – budovy.

Fig. 1: Localization of the investigated area: a) position on the map of the Slovak Republic; b) detail of the geological map modified after Bajaník et al. (1984) with sampling location marked. Explanations: Southern Gemicum – Gelnica Group (Ordovician–Devonian). Bystrý potok Formation: 1 – rhyolite metapyroclastics, 2 – quartz phyllites, 3 – quartz-muscovite and graphitic-muscovite phyllites, 4 – metacarbonates, 5 – metalydites. Quaternary: 6 – deluvial-proluvial sediments, 7 – fluvial sediments, 8 – sample collection, 9 – water flows, 10 – roads, 11 – buildings.

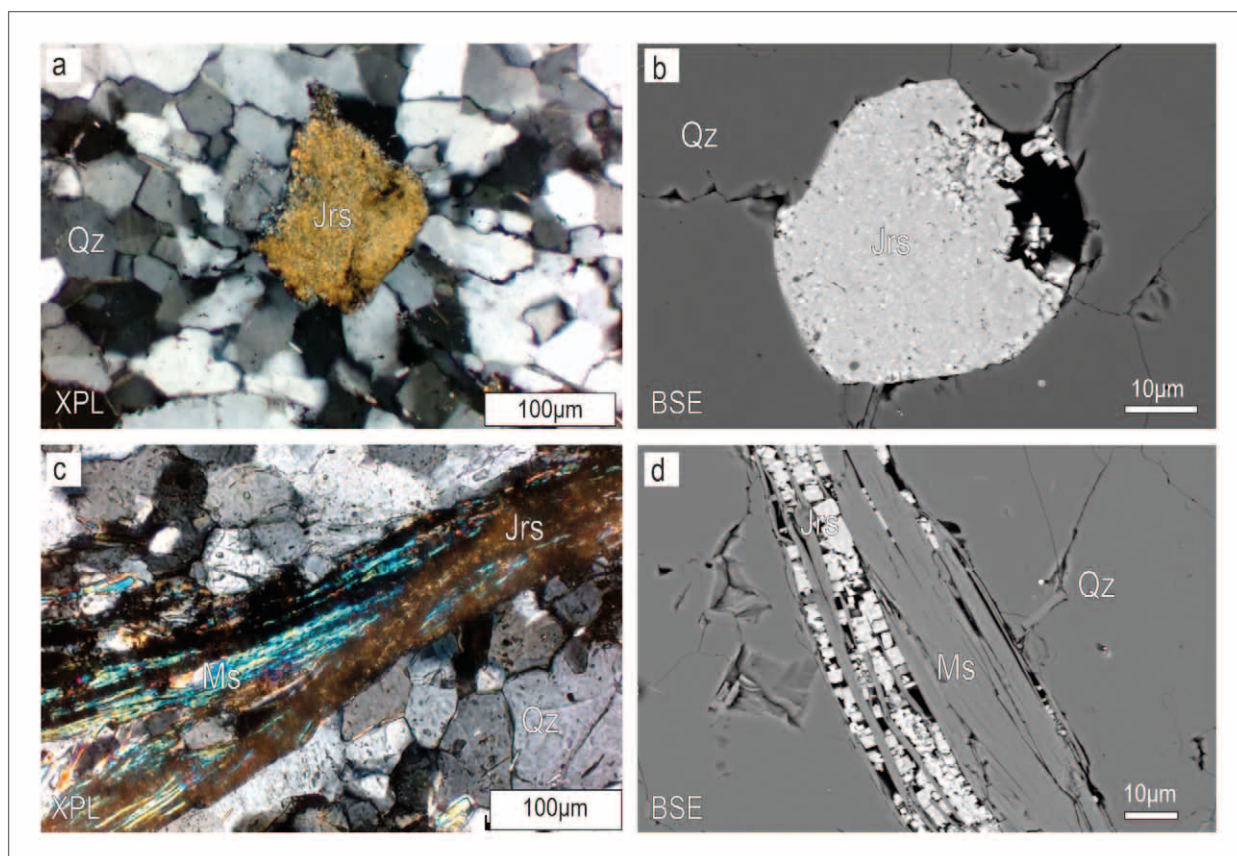


Obr. 2: a) miesto odberu vzorky na lokalite Betliar-Turecká; b) prierez vzorky metalyditu s kremennou žilou.  
Fig. 2: a) sampling site at Betliar-Turecká locality; b) cross section of metalydite sample with quartz vein.

(Grecula 1982; Grecula et al. 1995, 2011; Grecula, Radvanec 2005; Radvanec, Grecula 2016). Sedimenty gelnickej skupiny boli regionálne metamorfované v podmienkach fácie zelených bridlíc (Faryad 1991, 1995, 1997; Vozárová 1993). Na základe  $b_0$  hodnôt muskovitov z fylitov boli stanovené podmienky metamorfózy v teplotnom intervale

350–370 °C pri tlaku 300–500 MPa (Sassi, Vozárová 1987; Mazzoli, Vozárová 1989; Vozárová 1998).

Metalydity spolu so šošovkami metakarbonátov sa lokálne vyskytujú vo fylitoch vo vrchných častiach všetkých troch súvrství gelnickej skupiny (Bajaník et al. 1983; Vozárová, Ivanička 1993). Vznik lydítov bol spojený s anoxickými udalosťami počas paleozoika, ako bola



Obr. 3: Mikroskopické detaily (a–c) pozorované v prechádzajúcom svetle polarizačného mikroskopu v skrížených nikoloch (XPL) a BSE zobrazenie (b–d) metalyditu z lokality Betliar-Turecká: a–b) zrnitý agregát tvorený kryštálmi jarositu tvorí pseudomorfozy po pyrite; c–d) prítomnosť jarositu v medzivrstvách alterovaného muskovitu. Význam skratiek: Jrs – jarosit, Ms – muskovit, Qz – kremeň. BSE Foto: S. Kurylo.

Fig. 3: Microscopic details (a–c) observed in the transmitted light of a polarized microscope in crossed nicols (XPL) and BSE images (b–d) of the metalydite from the Betliar-Turecká locality: a–b) granular aggregate formed by jarosite crystals forms pseudomorphs after pyrite; c–d) presence of jarosite in the interlayers of altered muscovite. Abbreviations: Jrs – jarosite, Ms – muscovite, Qz – quartz. BSE Photo: S. Kurylo.

Tab. 1: Chemické zloženie jarositu bolo vypočítané na báze  $(\text{TO}_4) = 2$ ;  $T = P+S+As+Si$  a obsahy  $\text{H}_2\text{O}$  boli doložené na základe vyrovnaní celkovej valencie vzorca. Obsah  $\text{H}_3\text{O}^+$  bol doložený ako  $K+Na+Ca+Pb+\text{H}_3\text{O}^+ = 1$ .

Tab. 1: The chemical composition of jarosite was calculated on the basis of  $(\text{TO}_4) = 2$ ;  $T = P+S+As$  and the  $\text{H}_2\text{O}$  contents were added based on balancing the total valency of the formula. The  $\text{H}_3\text{O}^+$  content was calculated as  $K+Na+Ca+Pb+\text{H}_3\text{O}^+ = 1$ .

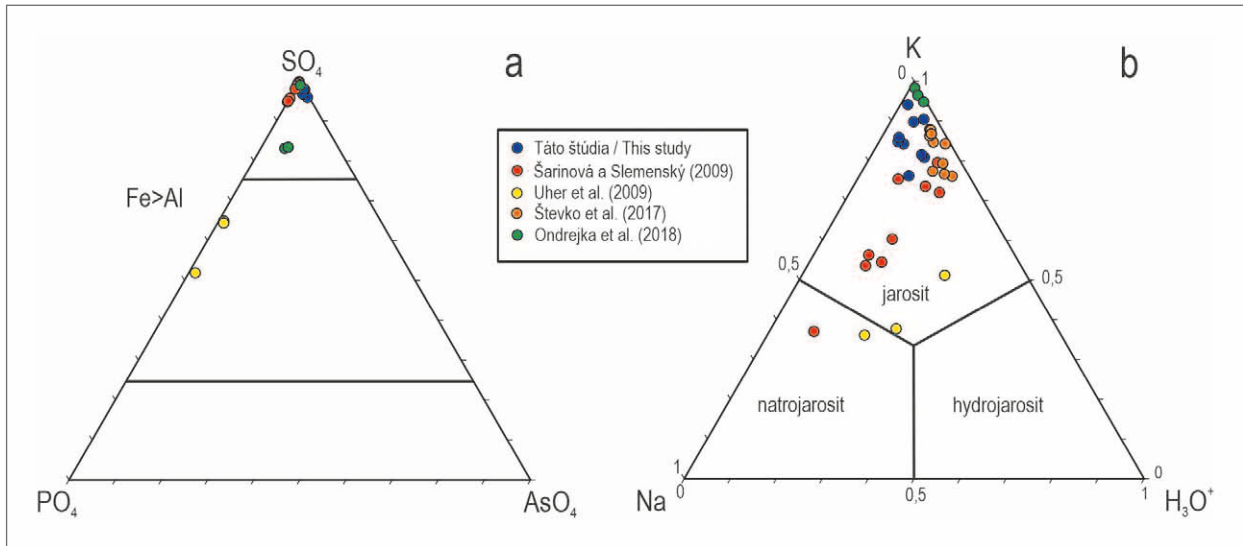
| Analýza                        | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| K <sub>2</sub> O               | 8,37  | 8,06  | 6,94  | 7,55  | 7,74  | 7,83  | 8,46  | 8,21  | 7,55  | 8,45  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,32  | 0,18  | 0,79  | 0,60  | 0,67  | 0,63  | 0,26  | 0,16  | 0,46  | 0,27  |
| CaO                            | 0,00  | 0,03  | 0,03  | 0,02  | 0,03  | 0,03  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,04  |
| PbO                            | 0,09  | 0,11  | 0,20  | 0,22  | 0,32  | 0,27  | 0,54  | 0,53  | 0,47  | 0,43  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 45,42 | 46,85 | 46,00 | 44,88 | 46,05 | 45,69 | 45,47 | 44,88 | 46,36 | 45,27 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,06  | 0,00  | 0,03  | 0,04  | 0,00  | 0,03  | 0,00  |
| SO <sub>3</sub>                | 30,89 | 30,83 | 30,44 | 29,88 | 30,55 | 30,45 | 29,65 | 29,53 | 30,92 | 30,51 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,13  | 0,00  | 0,06  | 0,17  | 0,00  | 0,08  | 0,06  | 0,06  | 0,19  | 0,44  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,14  | 0,22  | 0,00  | 0,00  | 0,20  | 0,21  | 0,25  | 0,19  | 0,04  | 0,12  |
| As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,94  | 0,92  | 0,92  | 0,97  | 0,55  | 0,65  | 1,03  | 1,74  | 0,87  | 0,75  |
| H <sub>2</sub> O*              | 10,02 | 10,52 | 10,40 | 10,25 | 10,06 | 10,02 | 9,83  | 9,96  | 10,53 | 10,28 |
| Suma                           | 96,36 | 98,06 | 96,19 | 95,00 | 93,91 | 94,22 | 92,45 | 95,52 | 97,67 | 96,56 |
| K <sup>+</sup>                 | 0,893 | 0,864 | 0,757 | 0,834 | 0,845 | 0,852 | 0,936 | 0,900 | 0,807 | 0,904 |
| Na <sup>+</sup>                | 0,052 | 0,029 | 0,130 | 0,101 | 0,111 | 0,103 | 0,043 | 0,027 | 0,075 | 0,044 |
| Ca <sup>2+</sup>               | 0,000 | 0,002 | 0,003 | 0,002 | 0,003 | 0,003 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,003 |
| Pb <sup>2+</sup>               | 0,002 | 0,002 | 0,005 | 0,005 | 0,007 | 0,006 | 0,013 | 0,012 | 0,011 | 0,010 |
| H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>  | 0,054 | 0,102 | 0,105 | 0,058 | 0,034 | 0,035 | 0,008 | 0,061 | 0,107 | 0,038 |
| Suma D                         | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| Fe <sup>3+</sup>               | 2,858 | 2,962 | 2,960 | 2,924 | 2,964 | 2,932 | 2,967 | 2,900 | 2,922 | 2,860 |
| Al <sup>3+</sup>               | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,006 | 0,000 | 0,003 | 0,004 | 0,000 | 0,003 | 0,000 |
| vak.                           | 0,142 | 0,038 | 0,040 | 0,070 | 0,036 | 0,064 | 0,028 | 0,100 | 0,076 | 0,140 |
| Suma G                         | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 |
| S <sup>6+</sup>                | 1,938 | 1,944 | 1,954 | 1,942 | 1,961 | 1,949 | 1,929 | 1,903 | 1,943 | 1,922 |
| Si <sup>4+</sup>               | 0,011 | 0,000 | 0,005 | 0,014 | 0,000 | 0,007 | 0,005 | 0,005 | 0,016 | 0,037 |
| P <sup>5+</sup>                | 0,010 | 0,015 | 0,000 | 0,000 | 0,014 | 0,015 | 0,018 | 0,014 | 0,003 | 0,009 |
| As <sup>5+</sup>               | 0,041 | 0,041 | 0,041 | 0,044 | 0,025 | 0,029 | 0,047 | 0,078 | 0,038 | 0,033 |
| Suma T                         | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 |
| OH <sup>-</sup>                | 5,510 | 5,897 | 5,894 | 5,811 | 5,913 | 5,760 | 5,872 | 5,667 | 5,756 | 5,479 |
| H <sub>2</sub> O*              | 0,490 | 0,103 | 0,106 | 0,189 | 0,087 | 0,240 | 0,128 | 0,333 | 0,244 | 0,521 |
| Suma X                         | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 |

transgresia morskej hladiny. Prítomnosť pyritu a vysoký obsah organickej hmoty v tmavých fylitoch sú indikátory anoxických podmienok (Kováčik 2004). Depozičný proces lyditov charakterizoval Kováčik (2004) ako hemipelagickú sedimentáciu kalu a organickej hmoty, s bočným prínosom jemných častíc nízkohustotnými turbiditnými prúdmi. Relikty mikrofosilií dokumentujú hemipelagický až pelagický charakter lyditov, ktorý je prepísaný metamorfnými procesmi. Sedimentačné prostredie v morských panvách obohatené o SiO<sub>2</sub> vytváralo vhodné podmienky pre existenciu kremitej mikrofauny, ktorá zrážala kyselinu kremičitú v podobe kremitých schránok a po ich odumretí sa podieľali na genéze lyditov (Kováčik 2004). Významnú úlohu v genéze lyditov mala acidná vulkanická aktivita spojená s precipitáciou z výronov synalebo postvulkanických prameňov s vysokým obsahom kyseliny kremičitej (Ivanov 1965; Kováčik 2004). Nízky stupeň metamorfózy spôsobil rekryštalizáciu primárnej organickej hmoty a jej zmenu na antracit až grafit (Kováčik 2004). Počas metamorfózy sa v lyditoch vytvorili žilky bieleho kremeňa (Ivanov 1965). Na základe vyčlenených generácií kremeňa, muskovitu, chloritu, grafitu a pyritu Ilavský et al. (1985) uvádzajú, že lydity gelnickej skupiny boli niekoľkokrát prevrátené a metamorfované.

Jarosit bol na Slovensku prevažne opísaný ako oxidný produkt rozkladu pyritu napr. v štolni Ferdinand v Banskej Belej (Jarkovský, Čičel 1959), spolu s goethitom v asociáciách s Au-Ag mineralizáciou na Šturci a s Sb žilami v štolni Václav-juh v Kremnici (Kúšik 1969). Ďalšie výskyty jarositu boli identifikované v kremennej žile s Mo-W mineralizáciou pri Ochtinej (Števkó et al. 2017) a v rámci Cu mineralizácie v permských bazaltoch pri Banskej Bystrici (Vlasáč et al. 2018). Jarosit tvorí súčasť fosforečnanovo-sulfátovej mineralizácie v kremenných žilách v spodnotriasových metakvarcitech Tribeča (Uher et al. 2009). Vo fluvialných pieskoch na lokalite Hlohovec-tehelňa identifikovali jarositový cement Šarinová a Slemenský (2009).

#### Metodika

Terénny výskum bol zameraný na odber reprezentatívnej vzorky metalyditu s cieľom identifikovať jej minerálne a chemické zloženie. Účelom mikroskopického pozorovania výbrusov v prechádzajúcom svetle polarizačného mikroskopu Leica DM2500P bolo zistenie štruktúrnych vzťahov medzi jednotlivými minerálmi a vyznačenie fáz pre bodové chemické analýzy pomocou elektrónového mikroanalýzátora.

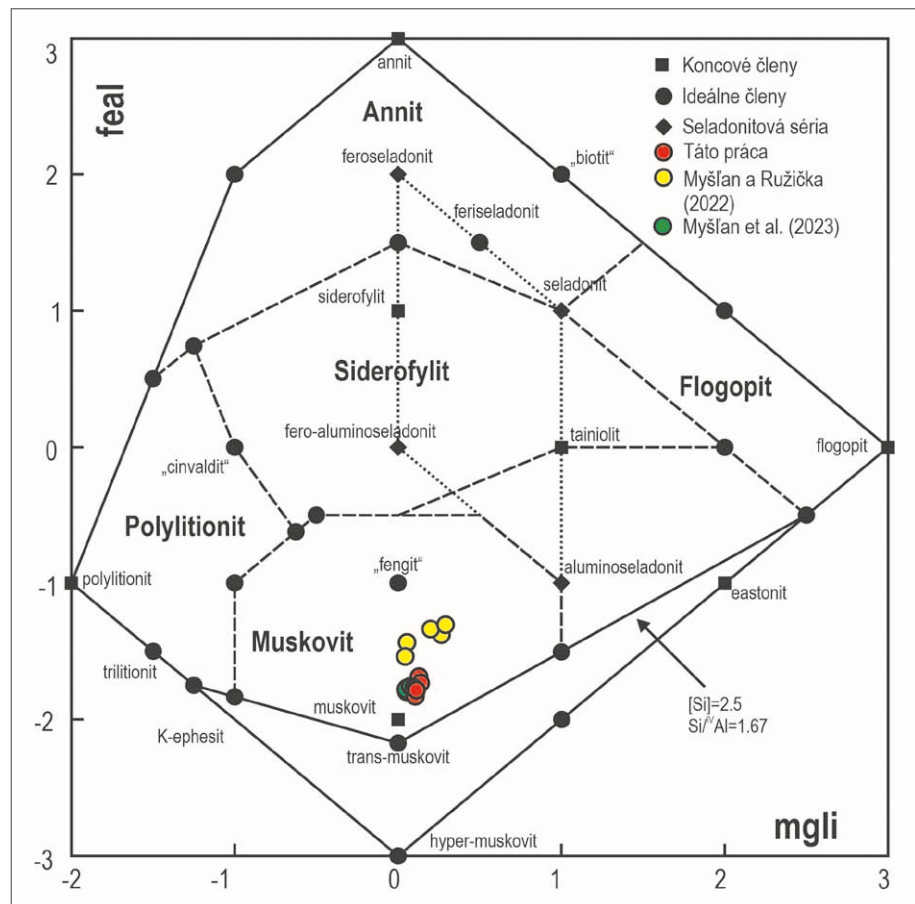


Obr. 4: Porovnanie chemického zloženia analyzovaných jarositov s publikovanými údajmi v klasifikačných diagramoch (Bayliss et al. 2010).

Fig. 4: Comparison of the chemical composition of the analyzed jarosites with published data in classification diagrams (Bayliss et al. 2010).

Leštený výbrus, vákuovo naparený tenkou uhľíkovou vrstvou, bol analyzovaný na elektrónovom

mikroanalyzátoze JEOL JXA-8530FE na Ústave vied o Zemi Slovenskej akadémie vied v Banskej Bystrici (analytik S. Kurylo). Vzorok bola analyzovaná pri urýchľovacom napätí 15 kV a prúde 10 nA. Priemer elektrónového lúča sa pohyboval v rozsahu 3–5  $\mu\text{m}$ . Použila sa ZAF korekcia. Koexistenčné vzťahy analyzovaných fáz sa pozorovali v spätne rozptýlených elektrónoch (BSE – back scattered electron). Na meranie chemického zloženia jarositu boli použité prírodné a syntetické štandardy a spektrálne čiary: albit ( $\text{SiK}\alpha$ ,  $\text{AlK}\alpha$ ,  $\text{NaK}\alpha$ ), ortoklas ( $\text{KK}\alpha$ ), hematit ( $\text{FeK}\alpha$ ), diopsid ( $\text{CaK}\alpha$ ), barit ( $\text{SL}\alpha$ ),  $\text{GaAs}$  ( $\text{AsL}\alpha$ ), apatit ( $\text{PK}\alpha$ ) a krokoit ( $\text{Pb}$ ,  $\text{M}\alpha$ ). Na meranie chemického zloženia muskovitu boli použité prírodné a syntetické štandardy a spektrálne čiary: biotit ( $\text{SiK}\alpha$ ,  $\text{MgK}\alpha$ ), rutil ( $\text{TiK}\alpha$ ), ortoklas ( $\text{AlK}\alpha$ ,  $\text{KK}\alpha$ ), hematit ( $\text{FeK}\alpha$ ), rodonit ( $\text{MnK}\alpha$ ), celestín ( $\text{SrL}\alpha$ ), diopsid ( $\text{CaK}\alpha$ ), albit ( $\text{NaK}\alpha$ ), barit ( $\text{BaL}\alpha$ ), fluorit ( $\text{FK}\alpha$ ). Elektrónové mikroanalýzy



Obr. 5: Zobrazenie analyzovaných slúd a ich porovnanie s publikovanými údajmi v klasifikačnom diagrame (Tischendorf et al. 2007). Skratka mgli vyjadruje zastúpenie Mg-Li, a skratka feal vyjadruje zastúpenie  $(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn} + \text{Ti}) - \text{VIAl}^{3+}$ .

Fig. 5: Display of analyzed micas and their comparison with published data in a classification diagram (Tischendorf et al. 2007). The abbreviation mgli expresses the representation of Mg-Li, and the abbreviation feal expresses the representation of  $(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn} + \text{Ti}) - \text{VIAl}^{3+}$ .

Tab. 2: Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy muskovitu (hm. %) v metalydite z lokality Betliar-Turecká prepočítané na 11 kyslíkov (*apfu*). Symbol \* vyjadruje dopočítanie pre  $(\text{OH}^- + \text{F}^-) = 2 \text{ apfu}$ .

Tab. 2: Representative electron microanalyses of muscovite (wt. %) in metalydite from the Betliar-Turecká locality calculated on 11 oxygens (*apfu*). The \* symbol indicates content of  $(\text{OH}^- + \text{F}^-) = 2 \text{ apfu}$ .

| Analyza                        | 1      | 2     | 3      | 4     | 5     | 6     |
|--------------------------------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 47,24  | 47,62 | 48,30  | 47,56 | 46,81 | 46,96 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,25   | 0,16  | 0,29   | 0,27  | 0,29  | 0,18  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 35,06  | 33,98 | 35,63  | 34,58 | 35,28 | 33,64 |
| Fe <sup>2+</sup> O             | 1,03   | 1,42  | 0,82   | 0,90  | 0,97  | 1,79  |
| MnO                            | 0,01   | 0,00  | 0,02   | 0,00  | 0,02  | 0,01  |
| MgO                            | 0,92   | 1,39  | 1,11   | 1,14  | 0,94  | 1,28  |
| CaO                            | 0,00   | 0,00  | 0,00   | 0,03  | 0,00  | 0,00  |
| BaO                            | 0,09   | 0,10  | 0,05   | 0,12  | 0,07  | 0,03  |
| SrO                            | 0,02   | 0,00  | 0,13   | 0,05  | 0,00  | 0,00  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,61   | 0,48  | 0,51   | 0,53  | 0,54  | 0,57  |
| K <sub>2</sub> O               | 10,28  | 9,97  | 10,10  | 10,14 | 9,79  | 10,26 |
| H <sub>2</sub> O*              | 4,39   | 4,32  | 4,43   | 4,35  | 4,35  | 4,30  |
| F                              | 0,31   | 0,41  | 0,41   | 0,37  | 0,35  | 0,37  |
| Cl                             | 0,00   | 0,00  | 0,00   | 0,00  | 0,00  | 0,01  |
| -O=F                           | -0,13  | -0,17 | -0,17  | -0,16 | -0,15 | -0,16 |
| -O=Cl                          | 0,00   | 0,00  | 0,00   | 0,00  | 0,00  | 0,00  |
| Suma                           | 100,08 | 99,68 | 101,63 | 99,88 | 99,26 | 99,24 |
| Si <sup>4+</sup>               | 3,125  | 3,160 | 3,134  | 3,148 | 3,111 | 3,144 |
| <sup>IV</sup> Al <sup>3+</sup> | 0,875  | 0,838 | 0,863  | 0,852 | 0,887 | 0,853 |
| Suma T                         | 4,000  | 3,998 | 3,997  | 4,000 | 3,998 | 3,997 |
| Ti <sup>4+</sup>               | 0,013  | 0,008 | 0,014  | 0,013 | 0,015 | 0,009 |
| <sup>VI</sup> Al <sup>3+</sup> | 1,859  | 1,820 | 1,862  | 1,845 | 1,876 | 1,801 |
| Fe <sup>2+</sup>               | 0,057  | 0,079 | 0,044  | 0,050 | 0,054 | 0,100 |
| Mn <sup>2+</sup>               | 0,001  | 0,000 | 0,001  | 0,000 | 0,001 | 0,001 |
| Mg <sup>2+</sup>               | 0,090  | 0,137 | 0,107  | 0,112 | 0,093 | 0,128 |
| Suma M                         | 2,019  | 2,044 | 2,029  | 2,021 | 2,039 | 2,039 |
| Ba <sup>2+</sup>               | 0,002  | 0,003 | 0,001  | 0,003 | 0,002 | 0,001 |
| Sr <sup>2+</sup>               | 0,001  | 0,000 | 0,005  | 0,002 | 0,000 | 0,000 |
| Ca <sup>2+</sup>               | 0,000  | 0,000 | 0,000  | 0,002 | 0,000 | 0,000 |
| Na <sup>+</sup>                | 0,079  | 0,062 | 0,064  | 0,067 | 0,069 | 0,074 |
| K <sup>+</sup>                 | 0,868  | 0,844 | 0,836  | 0,856 | 0,83  | 0,877 |
| □                              | 0,050  | 0,091 | 0,094  | 0,069 | 0,099 | 0,049 |
| Suma I                         | 0,95   | 0,909 | 0,906  | 0,931 | 0,901 | 0,951 |
| F <sup>-</sup>                 | 0,065  | 0,086 | 0,084  | 0,077 | 0,073 | 0,079 |
| Cl <sup>-</sup>                | 0,000  | 0,000 | 0,000  | 0,000 | 0,000 | 0,002 |
| OH <sup>-</sup>                | 1,935  | 1,914 | 1,916  | 1,923 | 1,927 | 1,919 |
| Suma A                         | 2,000  | 2,000 | 2,000  | 2,000 | 2,000 | 2,000 |

boli prepočítané podľa platných klasifikácií pre minerály skupiny slúd (Tischendorf et al. 2007). Používané skratky minerálov sú uvádzané podľa práce Warr (2021).

Na identifikáciu jarositu z lešteného výbrusu bola použitá Ramanova mikrospektrometria. Spektrá boli merané pomocou konfokálneho optického mikroskopu Olympus BX41 s objektívmi 5, 10, 50, 100×, ktorý je vybavený spektrometrom LabRAM-HR 800 (Horiba Jobin-Yvon) s termoelektricky chladeným CCD detektorom Synapse a monochromátorom typu Czerny-Turner s ohniskovou vzdialenosťou 800 mm. Excitačným zdrojom bol Nd-YAG laserové žiarenie s vlnovou dĺžkou  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , s výkonom na vzorke 1,2 mW. Meranie spektra prebehlo pri izbovej teplote. Ramanov rozptyl

bol dispergovaný pomocou difrakčnej mriežky s hustotou 600 vrypov/mm. Presnosť otočného mechanizmu mriežky bola kalibrovaná medzi čiarou v nulovej pozícii (180° odraz) a Rayleighovou líniou pri 0 cm<sup>-1</sup>. Spektrálna presnosť bola overená na 734 cm<sup>-1</sup> línií teflónu, spektrálne rozlíšenie systému bolo 5,75 cm<sup>-1</sup>. Čas expozície merania bol 10 s, počet akumulácií 30, rozsah merania 100–4 000 cm<sup>-1</sup>. Výsledné spektrum bolo spracované (korekcia na pozadie, polynommická funkcia tretieho stupňa) a spektrálnym maximám boli priradené hodnoty vlnočtov pomocou softvéru LabSpec 5 (Horiba Jobin-Yvon). Merania prebehli na Ústave vied o Zemi SAV v Banskej Bystrici (analytik S. Milovská). Spektrum jarositu z lokality Betliar-Turecká je interpretované podľa referenčnej štúdie Sasaki et al. (1998) a korelované s prácou Ondrejka et al. (2018).

## Výsledky

### Petrografický opis

Metalydity sú tmavosivé až čierne, jemnozrnné až masívne horniny ktoré obsahujú biele žilky kremeňa (obr. 2b). Štruktúra horniny je granoblastická. Bituminózna substancia sa vplyvom metamorfózy mení na grafitový pigment. Granoblastický agregát kremeňa je lokálne asociovaný s grafitovým pigmentom a so šupinkami svetlých slúd – muskovitu (obr. 3c). Pyrit v minerálnom zložení metalyditov nebol zachovaný.

Jarosit je nepravidelne rozptýlený v metalydite. Vyskytuje sa vo forme zrnitých agregátov s drobnými tabuľkovými až pseudokubickými kryštálmi, ktoré tvoria pseudomorfózy po pyrite (obr. 3a, b) a zároveň tvorí izolované kryštály v medzivrstvách muskovitu (obr. 3c, d). Vo výbrusoch je jarosit svetložltý pri jednom nikole a žltohnedý v skrížených nikoloch v prechádzajúcom svetle polarizačného mikroskopu (obr. 3a).

### Chemické zloženie minerálov

Jarosit na základe všeobecného vzorca alunitovej superskupiny DG<sub>3</sub>(TX<sub>4</sub>)<sub>2</sub>X'<sub>6</sub> (Bayliss et al. 2010) na pozícii D má K<sup>+</sup> dominantné zastúpenie v intervale 0,76–0,94 *apfu*, sprevádzané minoritnými obsahmi Na<sup>+</sup> do 0,13 *apfu* a Pb<sup>2+</sup> do 0,01 *apfu* (tab. 1, obr. 4). Obsah H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> je do 0,11 *apfu*. Na pozícii G sa obsahy Fe<sup>3+</sup> pohybujú v intervale 2,86–2,97 *apfu*. Na pozícii T je dominantne zastúpená S<sup>6+</sup> v rozsahu 1,90–1,96 *apfu* s minoritnými obsahmi P<sup>5+</sup> do 0,02 *apfu* a As<sup>5+</sup> do 0,08 *apfu* (tab. 1). Nižšie analytické sumy sú pravdepodobne spôsobené pórovitým charakterom jarositu.

Muskovit v metalydite na základe všeobecného vzorca  $IM_{2-3} \square_{1-0} T_4 O_{10} A_2$  na pozícii T má Si<sup>4+</sup> dominantné zastúpenie do 3,19 *apfu* a obsahy Al<sup>3+</sup> je do 0,89 *apfu* (tab. 2). Na pozícii M dosahujú obsahy Al<sup>3+</sup> hodnoty do 1,88 *apfu*, Fe<sup>2+</sup> do 0,10 *apfu* a obsahy Mg<sup>2+</sup> do 0,14 *apfu*. Na pozícii I je dominantne zastúpený obsah K<sup>+</sup> do 0,88 *apfu* s minoritným obsahom Na<sup>+</sup> do 0,08 *apfu* (tab. 2). Na pozícii A sú hodnoty OH<sup>-</sup> v muskovitoch do 1,94 *apfu* s minimálnymi obsahmi F<sup>-</sup> do 0,09 *apfu*. V klasifikačnom diagrame spadajú všetky bodové chemické analýzy do poľa muskovitu (obr. 5).

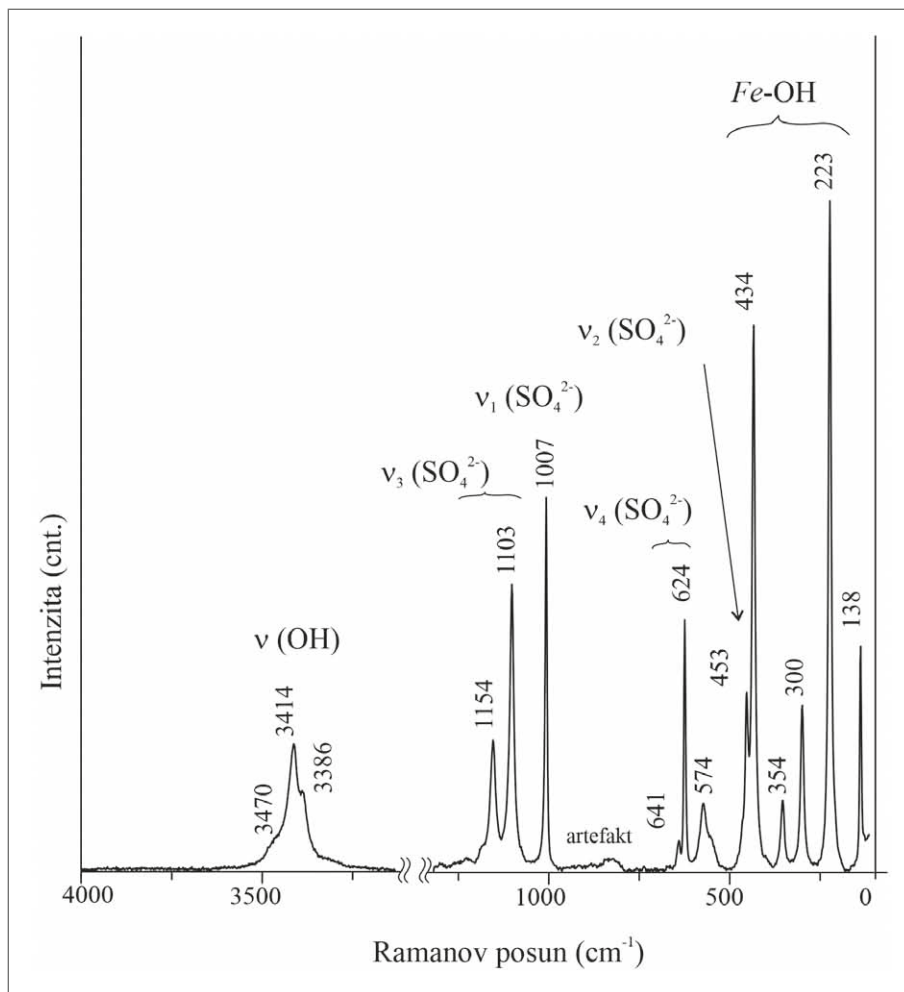
Spektrum jarositu získané pomocou Ramanovej mikrospektroskopie obsahuje výrazné pásy v rozsahu  $3\,500\text{--}3\,000\text{ cm}^{-1}$  a úzke pásy v rozsahu  $1\,600\text{--}130\text{ cm}^{-1}$  (obr. 6). Pozície pásov poukazujú na jarosit na základe porovnania s referenčnými hodnotami podľa Sasaki et al. (1998). V pásme  $440\text{--}130\text{ cm}^{-1}$  sa prejavujú mriežkové vibračné módy ( $138\text{ cm}^{-1}$ ) a vibračné módy Fe-O väzieb (resp. M-OH väzieb). Pás  $624\text{ cm}^{-1}$  zodpovedá deformačnej vibrácii  $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$  iónu a  $453\text{ cm}^{-1}$  deformačnej vibrácii  $\nu_2(\text{SO}_4^{2-})$ . Symetrické valenčné módy  $\nu_1$  tejto molekuly sú viditeľné pri  $1\,007\text{ cm}^{-1}$  a asymetrické  $\nu_3$  pri  $1\,154\text{ cm}^{-1}$  a  $1\,103\text{ cm}^{-1}$ . Široké pásmo  $3\,000\text{--}3\,500\text{ cm}^{-1}$  a pás pri  $574\text{ cm}^{-1}$  korešpondujú s vibračnými módmami hydroxylovej skupiny a  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Diskusia

Minerálne a chemické zloženie metalyditov gemerika je pomerne málo detailne analyticky preskúmané, čo značne komplikuje interpretačné možnosti tejto skupiny hornín. V minulosti ku komplexnejším publikovaným štúdiám patrí práca Ilavského et al. (1985) zameraná na metalydity z okolia Smolníka a práca Vozárovovej a Ivaničku (1993), v ktorej sú uvedené celohorninové chemické analýzy metalyditov zo všetkých troch súvrství gelnickej skupiny južného gemerika.

V metalydite na lokalite Betliar-Turecká bol identifikovaný supergénny jarosit, ktorý vznikol oxidáciou pyritu, pričom do úvahy prichádzajú tri zdroje pyritu pre tvorbu jarositu:

1. Zdroj pyritu z pôvodných lyditov, tak ako to opisujú Ilavský et al. (1985), Vozárová a Ivanička (1993) aj Kováčik (2004).
2. Zdroj pyritu z okolitých tmavých fylitov, čo uvádzajú Myšlan et al. (2023).
3. Zdroj pyritu v rámci mangánovej mineralizácie na lokalite Betliar – Július (Myšlan et al. 2023; Števková et al. 2023), ktorá sa nachádza v tesnej blízkosti skúmanej lokality. V rámci polyštádiálneho vývoja metamorfovanej mangánovej mineralizácie pyrit spolu s ostatnými sulfidmi (pyrotit, chalkopyrit, galenit, sfalerit, kobaltit, gersdorffit, siegenit, violarit, pentlandit a millerit) vznikli



Obr. 6: Ramanove spektrum jarositu. Vlnočtová oblasť  $1\,300\text{--}3\,000\text{ cm}^{-1}$  neobsahuje žiadne spektrálne čiary minerálu, spektrálny artefakt je produktom kontaminácie z polyesterovej matrice. Fig. 6: Raman spectrum of jarosite. The wavenumbers range  $1\,300\text{--}3\,000\text{ cm}^{-1}$  does not contain any spectral lines of mineral; the spectral artefact is a product of contamination from the polyester matrix.

počas alpínskej hydrotermálnej aktivity (Myšlan et al. 2023).

Jarosit v metalydite tvorí pseudomorfozy po pyrite (obr. 3a, b) a kryštály v medzivrstvách muskovitu (obr. 3c, d). Jemnozrnné kryštály jarositu zoskupené do zrnitých agregátov naznačujú, že pôvodné zrná sulfidov boli úplne nahradené novotvoreným sekundárnym jarositom, tak ako to uvádza napr. Diehl et al. (2005). Počas acídneho zvetrávania sulfidov a hlavne pyritu často vzniká supergénny jarosit, čo potvrdzujú viaceré publikované práce ako napr. Jamieson et al. (2005), Desborough et al. (2010) a Hong et al. (2024). Počas supergénného procesu fluidá s nízkym pH atakovali muskovit, pričom sa uvoľňoval  $\text{K}^+$  potrebný na tvorbu jarositu (Diehl et al. 2005).

V identifikovanom chemickom zložení jarositu z lokality Betliar-Turecká boli zistené minoritné obsahy  $\text{Na}^+$  do  $0,13\text{ apfu}$ ,  $\text{As}^{5+}$  do  $0,08\text{ apfu}$ ,  $\text{P}^{5+}$  do  $0,02\text{ apfu}$  a  $\text{Pb}^{2+}$  do  $0,01\text{ apfu}$  (tab. 1). Prítomnosť  $\text{Na}^+$  v jarosite pravdepodobne čiastočne súvisí s muskovitom, s ktorým sa spoločne vyskytuje (obr. 3c, d), keďže prítomnosť živicov ani ílových minerálov sa nepotvrdila. Prítomnosť  $\text{As}^{5+}$  v jarosite môže súvisieť s pyritom, ktorý má zvýšený

Tab. 3: Ramanove pásy študovaného jarositu boli porovnané s prácou Ondrejka et al. (2018) a s referenčným jarositom (Sasaki et al. 1998).

Tab. 3: The Raman bands of the studied jarosite were compared with the work of Ondrejka et al. (2018) and with reference jarosite (Sasaki et al. 1998).

| Interpretácia Ramanových čiar<br>Raman peaks assignment | Pozície čiar / Peak positions (cm <sup>-1</sup> ) |                           |                         |
|---|---|---------------------------|-------------------------|
|   | Táto štúdia<br>This study                         | Ondrejka et<br>al. (2018) | Sasaki et al.<br>(1998) |
| vOH   | 3 470   | 3 449                     |                         |
| vOH   | 3 414   | 3 411                     |                         |
| vOH   | 3 386   | 3 378                     |                         |
| δOH   | 1 154   | 1 156                     | 1 153,33                |
| v <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>         | 1 103   | 1 105                     | 1 102,63                |
| v <sub>1</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>         | 1 007   | 1 009                     | 1 006,67                |
| v <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>         | 641   | 638                       |                         |
| v <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>         | 624   | 626                       | 624,61                  |
| M–O resp. γOH   | 574   | 579                       | 576,63                  |
| v <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>         | 453   | 452                       | 453,50                  |
| v <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>         | 434   | 433                       | 434,49                  |
| M–O   | 354   | 357                       | 357,53                  |
| M–O   | 300   | 301                       | 301,40                  |
| M–O resp. OH...H  | 223   | 224                       | 223,54                  |
| vibrácie mriežky / lattice vibrations                   | 138   | 141                       |                         |

obsah arzenu do 6,06 hm. %, tak ako to uvádza Myšlan et al. (2023) v rámci blízkeho výskytu metamorfovanej mangánovej mineralizácie na lokalite Betliar – Július. Prítomnosť Pb<sup>2+</sup> môže súvisieť s galenitom, ktorý bol tiež identifikovaný v asociácii s mangánovou mineralizáciou na lokalite Betliar – Július (Myšlan et al. 2023). Prítomnosť P<sup>5+</sup> v jarosite môže pochádzať z akcesorického apatitu, ktorý uvádzajú Vozárová a Ivanička (1993).

Pri porovnávaní so staršími publikovanými údajmi chemických analýz metalyditov zo súvrstvia Bystrého potoka gelnickej skupiny južného gemerika Vozárová a Ivanička (1993) uvádzajú, že zloženie metasedimentov ovplyvňuje prítomnosť protolitu a následne vznik nových fáz počas regionálnej metamorfózy. Ilavský et al. (1985) uvádzajú, že variabilita minerálneho zloženia metalyditov z okolia Smolníka v rámci gemerika sa odráža aj v ich chemickom zložení, hlavne v obsahoch stopových prvkov, čo do značnej miery súvisí s litologickými interakciami v rámci profilov okolitých hornín, ktorými sú acidné metavulkanoklastiká a fylity, v ktorých sa metalyditové horizonty vyskytujú. Na druhej strane minerálny a chemický charakter metalyditov ovplyvňujú jednotlivé etapy

vývoja rudných mineralizácií (Ilavský et al. 1985; Myšlan et al. 2023).

Numerické údaje nameraných Ramanových čiar jarositu z lokality Betliar-Turecká (obr. 6, tab. 3) sa až na malé odchýlky zhodujú s prácami Ondrejka et al. (2018) a Sasaki et al. (1998).

### Záver

Identifikovaný supergénny jarosit vznikol oxidáciou pyritu pri súčasnom uvoľňovaní K<sup>+</sup> z muskovitu, kedy acidné sulfátom bohaté roztoky atakovali muskovit, tak ako to dokumentujú formy jeho výskytu v metalydite z lokality Betliar-Turecká (obr. 3). Na základe nameraného spektra (obr. 6) a porovnaním numerických údajov (tab. 3) sa pozície Ramanových čiar až na malé odchýlky zhodujú s jarositom.

Z hľadiska chemického zloženia identifikovaný jarosit v metalydite obsahuje K<sup>+</sup> v rozsahu 0,76–0,94 *apfu* a Fe<sup>3+</sup> v intervale 2,86–2,97 *apfu* spolu s minoritnými obsahmi Na<sup>+</sup> do 0,13 *apfu*, As<sup>5+</sup> do 0,08 *apfu*, P<sup>5+</sup> do 0,02 *apfu*, Pb<sup>2+</sup> do 0,01 *apfu* a H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> do 0,11 *apfu* (tab. 1). Zdroj Na<sup>+</sup> v jarosite pravdepodobne súvisí s muskovitom, pretože prítomnosť živcov ani ílových minerálov sa v metalydite nepotvrdila. Zdroj As<sup>5+</sup> v jarosite pravdepodobne súvisí s pyritom so zvýšeným obsahom arzenu, rovnako ako zdroj Pb<sup>2+</sup> v jarosite, ktorý môže súvisieť s galenitom v rámci hydrotermálnej aktivity blízkej metamorfovanej mangánovej mineralizácie na lokalite Betliar – Július (Myšlan et al. 2023). Zdroj P<sup>5+</sup> v jarosite môže pochádzať z akcesorického apatitu, ktorý býva súčasťou okolitých acidných metavulkanoklastík a fylitov, v ktorých sú situované metalyditové horizonty.

### Podakovanie

Za vyhotovenie mikrosondových analýz a BSE obrázkov ďakujem Sergii Kurylovi z Ústavu vied o Zemi SAV. Vyslovujem poďakovanie recenzentom článku za pripomienky, ktoré prispeli k skvalitneniu rukopisu. Za vyhotovenie Ramanovho spektra jarositu ďakujem Stanislave Milovskej z Ústavu vied o Zemi SAV.

### Literatúra

- Bajaník, Š., Vozárová, A. (ed.), Hanzel, V., Ivanička, J., Mello, J., Pristaš, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vozár, J. (1983). Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského rudohoria - východná časť 1: 50 000. – Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 223 s.
- Bajaník, Š. (ed.), Ivanička, J., Mello, J., Pristaš, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vozár, J., Vozárová, A. (1984). Geologická mapa Slovenského rudohoria, východná časť 1: 50 000. – Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava.

- Bayliss, P., Kolitsch, U., Nickel E. H., Pring, A. (2010). Alunite supergroup: recommended nomenclature. – *Mineralogical Magazine*, 74, 5, 919–927. <https://doi.org/10.1180/minmag.2010.074.5.919>
- Breithaupt, J. F. A. (1852). Beschreibung der zum Theil neuen Gang-Mineralien des Baranco Jaroso in der Sierra Almagrera. – *Berg-Undhüttenmännisches Zeitung, mit besonderer Berücksichtigung der Mineralogie und Geologie*, 11, 65–69.
- Cruells, M., Roca, A. (2022). Jarosites: formation, structure, reactivity and environmental. – *Metals* 12, 802, 1–26. <https://doi.org/10.3390/met12050802>
- Desborough, G. A., Smith, K. S., Lowers, H. A., Swayze, G. A., Hammarstrom, J. M., Diehl, S. F., Leinz, R. W., Driscoll, R. L. (2010). Mineralogical and chemical characteristics of some natural jarosites. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 1041–1056. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.11.006>
- Diehl, S. F., Hageman, P. L., Smith, K. S., Herron, J. T., Desborough, G. A. (2005). Sources of acid and metals from the weathering of the Dinero Waste Pile, Lake Fork Watershed, Leadville, Colorado. – *National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation*, 268–282. <https://doi.org/10.21000/JASMR05010268>
- Dutrizac, J. E., Jambor, J. L. (2000). Jarosites and their application in hydrometallurgy. In: Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (eds): *Sulfate Minerals, Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40, 1, 405–452. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.8>
- Elwood Madden, M. E., Bodnar, R. J., Rimstidt, J. D. (2004). Jarosite as an indicator of water-limited chemical weathering on Mars. – *Nature*, 431, 821–823. <https://doi.org/10.1038/nature02971>
- Faryad, S. W. (1991). Metamorfóza sedimentov staršieho paleozoika gemerika. – *Mineralia Slovaca* 23, 4, 315–324.
- Faryad, S. W. (1995). Stanovenie P-T podmienok metamorfózy horninových komplexov Spišsko-gemerského rudohoria. – *Mineralia Slovaca*, 27, 1, 9–19.
- Faryad, S. W. (1997). Metamorphic petrology of the Early Paleozoic low-grade rocks in the Gemericum. In: Grecula, P., Hovorka, D., Putiš, M. (eds): *Geological evolution of the Western Carpathians. Mineralia Slovaca - Monographia*, 309–314.
- Grecula, P. (1982). Gemerikum – segment riftogénneho bazénu Paleotetydy. – *Mineralia Slovaca – Monografia*, Bratislava, 263 s.
- Grecula, P., Radvanec, M. (2005). Geotektonický model vývoja gemerika. – *Mineralia Slovaca* 37, 3, 193–198.
- Grecula, P., Abonyi, A., Abonyiová, M., Antaš, J., Bartalský, B., Bartalský, J., Dianiška, I., Drnzík, E., Ďuďa, R., Gargulák, M., Gazdačko, L., Hudáček, J., Kobulský, J., Lőrincz, L., Macko, J., Návesňák, D., Németh, Z., Novotný, L., Radvanec, M., Rojkovič, I., Rozložník, L., Rozložník, O., Varček, C., Zlocha, J. (1995). *Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Zväzok 1. Mineralia Slovaca – monografia. Geocomplex*, Bratislava, 834 s.
- Grecula, P., Kobulský, J. (eds), Gazdačko, L., Németh, Z., Hraško, L., Novotný, L., Maglay, J., Pramuka, S., Radvanec, M., Kucharič, L., Bajtoš, P., Záhorová, L. (2011). *Vysvetlivky ku geologickej mape Spišsko-gemerského rudohoria 1: 50 000*. – *Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava*, 308 s.
- Hong, M., Wang, J., Yang, B., Liu, Y., Sun, X., Li, L., Yu, S., Liu, S., Kang, Y., Wang, W., Qiu, G. (2024). Inhibition of pyrite oxidation through forming biogenic K-jarosite coatings to prevent acid mine drainage production. – *Water Research*, 252, 121221. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121221>
- Christensen P. R., Wyatt M. B., Glotch T. D., Rogers A. D., Anwar S., Arvidson R. E., Bandfield J. L., Blaney D. L., Budney C., Calvin W. M., Faracaro A., Fergason R. L., Gorelick N., Graff T. G., Hamilton V. E., Hayes A. G., Johnson J. R., Knudson A. T., McSween H. Y., Mehall G. L., Mehall L. K., Moersch J. E., Morris R. V., Smith M. D., Squyres S. W., Ruff S. W., Wolff M. J. (2004). Mineralogy at Meridiani Planum from the Mini-TES experiment on the Opportunity Rover. – *Science* 306, 5702, 1733–1739. <https://doi.org/10.1126/science.1104909>
- Ilavský, J., Kupčo, G., Snopková, P. (1985). Lydity gelnickej skupiny okolia Smolníka (východná časť Slovenského rudohoria, Západné Karpaty). – *Západné Karpaty séria mineralógia petrografia, geochemia a metalogenéza* 10, 161–198.
- Ivanička, J., Snopko, L., Snopková, P., Vozárová, A. (1989). Gelnica Group – lower unit of Spišsko-gemerské rudohorie Mts. (West Carpathians) Early Palaeozoic. – *Geologický zborník – Geologica Carpathica*, 40, 4, 483–501.
- Ivanov, M. (1965). Litológia, petrografia a metamorfizmus paleozoika Spišsko-gemerského rudohoria. – *Sborník Geologických Vied Západné Karpaty*, 3, 43–92. <https://doi.org/10.1080/00185868.1965.9949968>
- Jamieson, H. E., Robinson, C., Alpers, C. N., Nordstrom, D. K., Poustovetov, A., Lowers, H. A. (2005). The composition of coexisting jarosite-group minerals and water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. – *Canadian Mineralogist*, 43, 1225–1242. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.4.1225>
- Jarkovský, J., Čičel, B. (1959). Jarozit z Banskej Belej. – *Geologické práce Zprávy* 15, 155–168.
- Klingelhöfer, G., Morris, R.V., Bernhardt, B., Schröder, C., Rodionov, D., de Souza, P.A.J., Yen, A.S., Gellert, R., Evlanov, E.N., Zubkov, B., Foh, J., Bonnes, U., Kankeleit, E., Gutlich, P., Ming, D.W., Renz, F., Wdowiak, T.J., Squyres, S.W., Arvidson, R.E. (2004). Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer spectrometer. – *Science*, 306, 5702, 1740–1745. <https://doi.org/10.1126/science.1104653>
- Kočický, D., Ivanič, B. (2011). Geomorfologické členenie Slovenska 1: 500 000. – *Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava*.
- Kováčik, M. (2004). Sedimentologická a litostratigrafická charakteristika staropaleozoických súvrství vo východnej časti gelnickej skupiny gemerika. Kováčik, M., et al., Čiastková záverečná správa: Tektogenéza paleozoických panví Západných Karpát (2. časť). Manuskript: Geofond – archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 54 s.
- Kúšik, R. (1969). Jarozit z oxidačnej zóny kremnických rudných žíl. – *Geologické práce Správy*, 49, 159–166.
- Mazzoli, C., Vozárová, A. (1989). Further data concerning the pressure character of the Hercynian metamorphism in the West Carpathians (Czechoslovakia). – *Rendiconti della Societa Italiana Mineralogica e Petrologia* 43, 3, 635–642.
- Myšlan, P., Ružička, P. (2022). Sludy a chlority ako indikátory podmienok metamorfózy karbonátových hornín gelnickej skupiny južného gemerika (Slovenská republika). – *Bulletin Mineralogie Petrologie*, 30, 1, 108–123. <https://doi.org/10.46861/bmp.30.108>

- Myšlan, P., Števko, M., Mikuš, T. (2023). Mineralogy and genetic aspects of the metamorphosed manganese mineralization at the Július ore occurrence near Betliar (Gemic Unit, Western Carpathians, Slovakia). – *Journal of Geosciences*, 68, 4, 313–332. <https://doi.org/10.3190/jgeosci.384>
- Ondrejka, M., Bačík, P., Sobocký, T., Uher, P., Škoda, R., Mikuš, T., Luptáková, J., Konečný, P. (2018). Minerals of the rhabdophane group and the alunite supergroup in microgranite: products of low-temperature alteration in a highly acidic environment from the Velence Hills, Hungary. *Mineralogical Magazine*, 82, 6, 1277–1300. <https://doi.org/10.1180/mgm.2018.137>
- Papike, J. J., Karner, J. M., Shearer, C. K. (2006). Comparative planetary mineralogy: Implications of martian and terrestrial jarosite. A crystal chemical perspective. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 5, 1309–1321. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.004>
- Papike, J. J., Burger, P. V., Karner, J. M., Shearer, C. K., Lueth, V. W. (2007). Terrestrial analogs of martian jarosites: major, minor element systematics and Na-K zoning in selected samples. – *American Mineralogist*, 92, 3, 444–447. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2442>
- Papšíková, M., Grecula, P. (1983). Palinologické hodnotenie vzoriek z lokalít Hrelíkov potok a Kotlinec, staršie paleozoikum gemerika. – *Mineralia Slovaca*, 15, 6, 551–558.
- Radvanec, M., Grecula, P. (2016). Geotectonic and metallogenetic evolution of Gemicum (Inner Western Carpathians) from Ordovician to Jurassic. – *Mineralia Slovaca*, 48, 2, 105–118.
- Sasaki, K., Tanaike, O., Konno, H. (1998). Distinction of jarosite-group compounds by Raman spectroscopy. – *The Canadian Mineralogist*, 36, 1225–1235.
- Sassi, F. P., Vozárová, A. (1987). The pressure character of the Hercynian metamorphism in the Gemicum (West Carpathians, Czechoslovakia). – *Rendiconti della Società Italiana Mineralogica e Petrologia*, 42, 73–81.
- Snopková, P., Snopko, L. (1979). Biostratigrafia gelnickej série v Spišsko-gemerskom rudohorí na základe palinologických výsledkov (Západné Karpaty, paleozoikum). – *Západné Karpaty, séria Geológia*, 5, 57–102.
- Soták, J., Vozárová, A., Ivanička, J. (1999). New microfossils from the Early Paleozoic formation of the Gemicum (Foraminifera). – *Special Issue from the Geol. Conf. Carpathian Geology 2000 in Smolenice. Geologica Carpathica*, 50, 72–74.
- Soták, J., Vozárová, A., Ivanička, J. (2000). A new microfossils from the Early Paleozoic formations of the Gemicum. – *Slovak Geological Magazine*, 6, 2–3, 275–277.
- Stoffregen, R. E., Alpers, C. N., Jambor, J. L. (2000). Alunite-jarosite crystallography, thermodynamics, and geochronology. – In: Alpers, C. N., Jambor, J. L., Nordstrom, D. K. (eds): *Sulfate Minerals, Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, 1, 453–479. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.9>
- Šarinová, K., Slemenský, O. (2009). Jarositový cement vo fluvialných pieskoch volkovského súvrstvia na lokalite Hlohovec-tehelňa (neogén, Nitrianska pahorkatina). – *Mineralia Slovaca*, 41, 67–72.
- Števko, M., Sejkora, J., Malíková, R., Ozdín, D., Gargulák, M., Mikuš, T. (2017). Supergénne minerály z kremeňovej žily s Mo-W mineralizáciou pri Ochtinej, Spišsko-gemerské rudohorie (Slovenská republika). – *Bulletin Mineralogie Petrologie*, 25, 1, 43–54. <https://doi.org/10.1180/mgm.2023.62>
- Števko, M., Myšlan, P., Biagioni, C., Mauro, D., Mikuš, T. (2023). Ferriandrosite-(Ce), a new member of the epidote supergroup from Betliar, Slovakia. – *Mineralogical Magazine*, 87, 887–895.
- Tischendorf, G., Förster, H. J., Gottesmann, B., Rieder, M. (2007). True and brittle micas: composition and solid-solution series. – *Mineralogical Magazine* 71, 3, 285–320. <https://doi.org/10.1180/minmag.2007.071.3.285>
- Uher, P., Mikuš, T., Milovský, R., Biroň, A., Spišiak, J., Lipka, J., Jahn, J. (2009). Lazulite and Ba, Sr, Ca, K-rich phosphates-sulphates in quartz veins from metaquartzites of Tribeč Mountains, Western Carpathians, Slovakia: Compositional variations and evolution. – *Lithos*, 112, 447–460. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.03.046>
- Vlasáč, J., Ferenc, Š., Mikuš, T., Polák, L., Luptáková, J., Biroň, A. (2018). Výskyt Cu mineralizácie v permských bazaltoch hronika pri Banskej Bystrici (Slovenská republika). – *Bulletin Mineralogie Petrologie*, 26, 2, 176–187.
- Vozárová, A. (1993). Variská metamorfóza a krystalný vývoj v gemeriku. – *Západné Karpaty, séria Mineralógia, petrografia, geochemia, metalogenéza*, 16, 55–117. <https://doi.org/10.1007/s00531-009-0454-0>
- Vozárová, A. (1998). Hercynian development of the external-Gemic zone. – In: Rakús, M. (ed.): *Geodynamic development of the Western Carpathians. Geological Survey of Slovak republic, Bratislava*, 47–61. <https://doi.org/10.1007/s00531-016-1420-2>
- Vozárová, A., Ivanička, J. (1993). Litogeochemia metasedimentov staršieho paleozoika v južnom gemeriku. – *Západné Karpaty, séria Mineralógia, petrografia, geochemia, metalogenéza*, 16, 119–146.
- Vozárová, A., Soták, J., Ivanička, J. (1998). A new microfauna from the Early Paleozoic formations of the Gemicum (foraminifera): constrains for other fossils or subfossils. – In: Rakús, M. (ed.): *Geodynamic development of the Western Carpathians. Dionýz Štúr Publishers, Bratislava*, 63–74.
- Vozárová, A., Soták, J., Ivanička, J. (1999). Cambro-Ordovician fossils (conodonts, foraminifers, chitinous shields) from the metamorphic series of the Gemicum (Western Carpathians). – *European Union of Geosciences conference abstracts, EUG 10*, 4, 1, p. 266.
- Vozárová, A., Šarinová, K., Larionov, A., Presnyakov, S., Sergeev, S. (2010). Late Cambrian/Ordovician magmatic arc type volcanism in the Southern Gemicum basement, Western Carpathians, Slovakia: U-Pb (SHRIMP) data from zircons. – *International Journal of Earth Sciences (Geologische Rundschau)*, 99, 1, 17–37.
- Vozárová, A., Rodionov, N., Šarinová, K., Presnyakov, S. (2016). New zircon ages on the Cambrian-Ordovician volcanism of the Southern Gemicum basement (Western Carpathians, Slovakia): SHRIMP dating, geochemistry and provenance. – *International Journal of Earth Sciences (Geologische Rundschau)*, 106, 6, 2147–2170.
- Warr, L. N. (2021). IMA-CNMNC approved mineral symbols. – *Mineralogical Magazine*, 85, 3, 291–320. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>